

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-509921

(43) 公表日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	庁内整理番号	F I
B 2 9 C 70/06		7310-4F	B 2 9 C 67/14 L
C 0 8 J 5/04		7310-4F	C 0 8 J 5/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-525436
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)4月15日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)11月7日
(86) 国際出願番号 PCT/US94/04166
(87) 国際公開番号 WO94/26492
(87) 国際公開日 平成6年(1994)11月24日
(31) 優先権主張番号 08/059, 153
(32) 優先日 1993年5月7日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, FI, J P, KR, NO, US

(71) 出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アボット ロード, ダウ センター 2030
(72) 発明者 ホワイト, ウォーレン ディー,
アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, アスター レーン 108
(72) 発明者 クック, フィル エイチ,
アメリカ合衆国, コネチカット 06410, チェシャー, タマラック ロード 610
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された樹脂トランスファー成形法

(57) 【要約】

(1) 基材と接触させて粘着付与剤を一部硬化させ、成形可能なプレフォームを形成すること、(2) マトリックス樹脂を加え、粘着付与剤とマトリックス樹脂を同時に硬化させ、複合体を形成すること、の工程を含む複合体の改良された製造方法。得られる複合体は構造用途に有効である。

【特許請求の範囲】

1. 以下の工程

(1) 強化基材を第一の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物である粘着付与剤と、この粘着付与剤が一部硬化して基材に結合するが熱可塑性様のままでありかつさらに反応することのできるような温度において十分な時間接触させてプレフォームを形成すること、

(2) 1つ以上のプレフォームを粘着付与剤と反応することのできる第二の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であるマトリックス樹脂と、粘着付与剤及びマトリックス樹脂が硬化する条件において接触させて複合体を形成すること
を含み、粘着付与剤が基材と接触して一部硬化し、基材に結合するが熱可塑性様のままでありかつさらに反応することのできる、第一の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であることを特徴とする、マトリックス複合体の製造方法。

2. (1) マトリックス複合体における使用に適した強化基材、及び

(2) 基材に結合する粘着付与剤

を含み、粘着付与剤が、(1)それ自身で硬化することのできる単一の樹脂、又は(2)樹脂及びこの樹脂用の硬化剤を含む一部硬化した混合物、のいずれかである熱可塑性様の一部硬化した硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であることを特徴とするプレフォーム。

3. 粘着付与剤が別の硬化剤を必要とせず硬化する樹脂である、前記請求項のいずれか記載の方法又はプレフォーム。

4. 粘着付与剤が硬化性樹脂及びこの樹脂用の硬化剤を含む、請求項1又は2のいずれか記載の方法又はプレフォーム。

5. 樹脂がエポキシ樹脂であり、硬化剤がエポキシ樹脂に適した

硬化剤である、請求項4記載の方法又はプレフォーム。

6. 粘着付与剤が理論過剰の硬化性樹脂もしくは硬化剤を含む、請求項4記載の方法又はプレフォーム。

7. プレフォーム内の一部硬化した粘着付与剤が30～180℃のガラス転移温度を有する、前記請求項のいずれか記載の方法又はプレフォーム。

8. プレフォーム内の基材に対する粘着付与剤の比が1～15重量パーセントである、前記請求項のいずれか記載の方法又はプレフォーム。

9. 以下の工程

(1a) 粘着付与剤のガラス転移温度以上の温度において、プレフォームを互いに積層するに十分な圧力において十分な時間、多数のプレフォームを圧縮すること、

をさらに含む、請求項1又は3～8のいずれか記載の方法。

10. マトリックス樹脂が粘着付与剤と同様の反応性基及び主鎖構造を有する、請求項1又は3～9のいずれか記載の方法。

11. 粘着付与剤が圧力下において基材と接触して一部硬化し、圧力を開放した際に粘着付与されたプレプレグが0～25パーセント浮き上がるように硬化度が選択される、請求項1又は3～10のいずれか記載の方法。

12. (a) 粘着付与剤が、複合体を形成後、この複合体を破壊することなく定量的に分析することのできる標識部分を含み、

(b) 標識部分の量が工程(2)の間もしくは後に複合体の少なくとも異なる2点において非破壊法により分析される、

請求項1又は3～11のいずれか記載の方法。

【発明の詳細な説明】

改良された樹脂トランスファー成形法

本発明は、樹脂トランスファー成形法及びこの方法に有効なプレフォームに関する。

樹脂トランスファー成形法は、繊維強化複合材料の製造に用いられる。強化材の層が型内に入れられ、この型内に熱硬化性樹脂が射出され、そして通常のかつ許容される手段によって硬化され、最終複合品を与える。

型内に異なる層を挿入することは困難でありかつ時間がかかる。網形のプレフォームを提供するためには繊維を互いに縫い合わせることが従来は必要であった。

最近、成形工程を開始する前に強化材料を固め所定の位置に保持するため「粘着付与剤」として熱可塑性様樹脂が用いられている。Heckらの米国特許第4,992,228号（1991年2月12日）及びFloncらの米国特許第5,080,851号（1992年1月14日）を参照されたい。ここで「熱可塑性様」とは、樹脂が、硬化する温度より低いガラス転移温度及び／又は融点のような熱可塑性を示し、従って熱形成性である、固体の熱硬化性樹脂であることを意味する。このような方法において、個々の繊維層には粘着付与剤の固体粉末が散布される。この粉末は加熱され基材の表面に融着し、次いで冷却され固化する。異なる層が重ねられ、加熱されてこの層が互いに融着し、次いで冷却されプレフォームを形成する。このプレフォームを型に入れ、その後通常の樹脂トランスファー成形法を行ってよい。

公知の方法には認識されていない欠点がある。粘着付与剤は樹脂トランスファー成形法に用いられるマトリックス樹脂に完全には溶

解しない。粘着付与剤は、マトリックス樹脂に溶解させるには硬化完了に必要な時間よりも長い時間を必要とする。硬化性樹脂が型内に導入されると、溶解していない粘着付与剤を成形された製品の一端に移動させる。得られる複合製品は、化学組成が一部において他の部位と異なるマトリックス樹脂を含む。粘着付与剤の濃度の高い部位は粘着付与剤の濃度の低い部位よりもしばしば物性（例えばガラス転移温度）又は機械特性（例えば圧縮もしくは短ビーム剪断強さ）が低い。

複合製品への粘着付与剤の当初の分散性に影響を与えない改良された方法が必要である。より好ましくは、この方法は複合製品へ粘着付与剤を均一に分散させる。

本発明の一態様は、

- (1) 強化基材を粘着付与剤と接触させてプレフォームを形成すること、
 - (2) 1つ以上のプレフォームを、粘着付与剤と反応することのできる第二の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であるマトリックス樹脂と、粘着付与剤及びマトリックス樹脂が硬化する条件において接触させて複合体を形成すること
- を含み、粘着付与剤が基材と接触して一部硬化し、基材に結合するが熱可塑性様のままでありかつさらに反応することのできる第一の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であることを特徴とする工程によりマトリックス複合体を製造する方法である。

本発明の第二の態様は、

- (1) マトリックス複合体に適した強化基材、及び
 - (2) 基材に結合した粘着付与剤
- を含み、粘着付与剤が、(1)それ自身で硬化することのできる単一の樹脂、又は(2)樹脂及びこの樹脂用の硬化剤を含む一部硬化した混合

物のいずれかである、熱可塑性様の一部硬化した硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であることを特徴とするプレフォームである。

本発明の第三の態様は、

- (1) 繊維含有強化基材を、第一の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物である粘着付与剤と、この粘着付与剤が基材中で繊維を結合させるがさらに反応できるままであるように選ばれる温度において接触させてプレフォームを形成すること、
 - (2) 1つ以上のプレフォームに、粘着付与剤と反応することのできる第二の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物であるマトリックス樹脂を含浸させること、及び
 - (3) 粘着付与剤及びマトリックス樹脂を硬化させて複合体を形成すること
- を含み、
- (a) 粘着付与剤が複合体を形成後、この複合体を破壊することなく定量分析す

ることのできる標識部分を含み、そして

(b) 標識部分の量が工程(2)の間もしくは後に複合体の少なくとも2つの異なる部位において非破壊法により分析されること

を特徴とする工程を有する、複合体の改良された製造方法である。

本発明の方法及びプレフォームは強化マトリックス複合体の製造に使用することができる。本発明の第三の態様は、最終複合体を破壊することなく粘着付与剤の移動についてこの複合体を試験することができるという利点を有している。この複合体は構造材料として有効である。

本発明は強化基材を使用する。好適な強化材は当業者に公知である。E. G. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology-Supplement, Composites, High Performance, p. 260-281 (J. Wiley & Sons, 1984) を参照されたい。この基材は通常、例えば石英、アラ

ミド、硼素、ガラス、カーボン、もしくはゲル紡糸ポリエチレン繊維を含む。この繊維は一方向もしくは多方向であってよい。これは織布もしくは不織布マットの形態、又はランダムショート繊維の形態であってよい。好ましくは、基材は織布もしくは不織布繊維材料の形態である。

基材は粘着付与剤と、この粘着付与剤が一部硬化し繊維に結合するような条件において接触される。粘着付与剤は好ましくは、(1)それ自身で少なくとも一部硬化することのできる単一の樹脂、又は(2)少なくとも一部硬化することのできる樹脂及び硬化剤を含む混合物、のいずれかを含む。

それ自身で硬化することのできる好適な樹脂の例は、ポリイミド、特にビスマレイミド樹脂、ポリシアネートエステル樹脂、ビニルエステル樹脂（好適な開始剤及び促進剤を含む）及びベンゾシクロブテン樹脂を含む。最も好ましい例は、1,1'-MDAビスマレイミド樹脂である。好適なポリイミド及びビスマレイミド樹脂の例は、Stenzenberger, "Recent Advances in Thermosetting Polyimides", 20 British Polymer Journal 383-396 (1988) に記載されている。それ自身で硬化することのできる好適な樹脂の例は、5250-4RTM BMI樹脂を含み、市販入手可能である。

好適な樹脂及び硬化剤混合物の例は、(a)エポキシ樹脂（例えばTACTIX 123エポキシ樹脂もしくは3M製のPR 500）と公知の硬化剤（例えばMILLAMINE 5260硬化剤）の混合物、(b)ポリウレタンの製造に適したポリオール（例えばSPECTRIM MM310）とポリイソシアネートの混合物、及び(c)エポキシ-シアネートエステル樹脂システム（例えばBP Chemicals製のE-905L樹脂）を含む。樹脂と硬化剤の混合物は好ましくはエポキシ樹脂及び好適な硬化剤並びに所望により触媒を含む。

エポキシ樹脂は好ましくは、ビスフェノール、ビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ノボラック樹脂又はビス（ヒドロキシフェニル）フルオレン樹脂のような多価フェノールのグリシジルエーテルである。これは液体エポキシ樹脂又は固体エポキシ樹脂のいずれであってもよい。これは好ましくは150～700のエポキシ当量（EEW）を有する。

硬化剤は好ましくは、アミン、アミド、スルフィド、スルファミド、ポリメルカプタン、ポリフェノール、置換したイミダゾール、多酸、多無水物、尿素、チオ尿素又はスルホンアミドである。より好ましくは、アミンもしくはアミド化合物、例えばジシアンアミドである。部分硬化を促進するため、多段階硬化剤、例えばスルファニルアミドもしくはシアノグアニジンを使用することが望ましいであろう。この多段階硬化剤は単一の化合物であっても、又は異なる温度においてエポキシ樹脂と反応し硬化する2種以上の反応性部分を含む化合物の混合物であってもよい。樹脂と粘着付与剤の非化学量論反応を望まなければ、樹脂に対する硬化剤の当量比は好ましくは0.5:1～1.5:1であり、より好ましくは0.8:1～1.2:1である。

好適な触媒の例は、1級脂肪族ポリアミン、3級アミン、及び置換イミダゾールを含む。好適な触媒、樹脂及び硬化剤は市販入手可能である。触媒の濃度は、好ましくは樹脂100重量部あたり0～2部、より好ましくは0.05～0.5部、最も好ましくは0.08～0.2部である。

粘着付与剤は繊維を所望の形状及び位置に保持するに十分な多量であるが、得られるプレフォームを多孔質のままにする少ない量で基材に塗布され、マトリックス樹脂は基材全体に融着する。粘着付与剤の量は好ましくは基材の少なくとも

約0.25重量パーセントであり、より好ましくは少なくとも約1重量パーセント、最も好ましく

は少なくとも約3重量パーセントである。粘着付与剤の量は好ましくは基材の約15重量パーセント以下であり、より好ましくは約8重量パーセント以下、最も好ましくは約5重量パーセント以下である。

粘着付与剤は、液体用の噴霧もしくは浸漬、又は粉末用の散布もしくは静電印加のような公知の方法によって塗布される。好ましくは、基材に実質的に均一に塗布される。

プレフォームの個々の層は、粘着付与剤が塗布された後（工程1）かつ複合体が形成される前（工程2）に、所望により成形されもしくは積層される。例えば、粘着付与剤のガラス転移温度より高い温度において多くの層を互いにプレスしてよい。同様に、個々のプレフォームもしくはラミネートを、粘着付与剤のガラス転移温度より高くかつ粘着付与剤を完全に硬化させない温度において成形してもよい。この温度は、粘着付与剤がエポキシ樹脂である場合、好ましくは少なくとも約40℃かつ約100℃以下である。樹脂がビスマレイミド樹脂である場合、この温度は好ましくは少なくとも約50℃かつ約110℃以下である。異なるプレフォームを成形し積層する例はHeckらの米国特許第4,992,228号（1991年2月12日）及びFloncらの米国特許第5,080,851号（1992年1月14日）に記載されている。

粘着付与剤を塗布した後かつマトリックス樹脂と成形する前のある時点において、粘着付与剤は基材と接触して一部硬化される。繊維に結合しかつ固化して繊維を所望の形状及び位置に保つように十分に硬化すべきである。一方、この硬化は完全であってはならない。この一部硬化した粘着付与剤はいまだ熱形成性であるべきでありかつマトリックス樹脂と反応できるべきである。粘着付与剤は別の工程において一部硬化してよいが、好ましくは基材への塗布の間（工程1）又は熱形成工程の前、又はその両者において一部硬化される。

硬化は少なくとも3つの異なる方法によって所望の硬化レベルで停止される。第一に、樹脂及び硬化剤を含む樹脂組成物は理論量以下の硬化剤を含み、従って

不完全な硬化のみが可能である。樹脂及び硬化剤の正確な量は用いる樹脂及び硬化剤によって異なるが、当業者によって容易に決定される。例えば、樹脂が二官能性エポキシ樹脂であり、硬化剤がジアミンである場合、アミン当量に対するエポキシ当量の比は好ましくは0.5:1～0.85:1、又は1.25:1～2:1である。

第二に、樹脂組成物が樹脂及び硬化剤を共に含む場合、硬化剤は多段階硬化剤であってよい。樹脂及び硬化剤は硬化剤の活性サイトの一部のみを硬化させる温度において硬化される。第二の工程において、この組成物はすべての活性サイトにおいて硬化しかつ組成物を完全に硬化させる高温において硬化させてもよい。

第三に、粘着付与剤が自己硬化性であり又は理論比の樹脂及び硬化剤を含む場合においてさえ、部分硬化の時間及び温度は所望の硬化レベルを与えるように選ばれる。最適の時間及び温度は粘着付与剤及びこの粘着付与剤内の触媒の存在の有無によってきまる。当業者はそれほど実験をしなくても最適の時間及び温度を決定できるであろう。例えば、粘着付与剤がビスマレイミド樹脂を含む場合、好ましくは120～150℃の温度において5～120分間反応される。

好ましくは、一部硬化した粘着付与剤のガラス転移温度は、粘着付与剤を過剰に硬化させないでプレフォームを積層及び／又は成形できるほど十分に低い。一部硬化した熱可塑性様のエポキシ粘着付与剤は好ましくは約130℃以下、より好ましくは約80℃以下のガラス転移温度を有する。一部硬化した熱可塑性様のビスマレイミド粘着付与剤は好ましくは約180℃以下、より好ましくは約120℃以下のガラス転移温度を有する。一方、このガラス転移温度は好ましく

はプレフォームを室温において取扱いかつ保存できるように十分高い。このガラス転移温度は好ましくは少なくとも約40℃、より好ましくは少なくとも約60℃である。ガラス転移温度は従来のように示差走査熱量計により測定する。

一部硬化した粘着付与剤のあるものは室温においてゆっくり硬化を続ける。従って、プレフォームは好ましくは粘着付与剤が十分硬化する前に反応の次の工程において用いられる。粘着付与剤は好ましくは少なくとも約2週間、より好ましくは少なくとも約1か月間、最も好ましくは少なくとも約3か月間保存安定である。粘着付与剤は、適当な接着を与えかつ所定期間後にマトリックスと反応する

粘着付与剤として用いることができる場合は保存安定であると考えられる。

プレフォームは第二の硬化性樹脂もしくは樹脂組成物を含むマトリックス樹脂と接触される。このマトリックス樹脂は、粘着付与剤と反応できる限り、粘着付与剤と化学的に関係がある必要はない。例えば、エポキシ樹脂粘着付与剤はシアネートエステルマトリックス樹脂と共に使用することができる。しかしながら、エポキシ粘着付与剤をエポキシマトリックス樹脂と使用する、又はビスメレイミド粘着付与剤をビスメレイミドマトリックス樹脂と使用するように、マトリックス樹脂は粘着付与剤と化学的に関係があることが好ましい。より好ましくは、マトリックス樹脂及び粘着付与剤は本質的に同じであり、又は主に硬化剤に対する樹脂の比において異なっている。マトリックス樹脂の例は前記の粘着付与剤と同様であるが、但し少なくとも理論量の硬化剤を用いるべきである。

マトリックス樹脂の量は繊維を保持し、繊維の配列を維持し、そして好ましくは破壊した繊維中のまわりに負荷を移すに十分であるべきである。通常、複合体内のマトリックス樹脂の量を最少にする

ことが好ましい。硬化後、マトリックス樹脂及び粘着付与剤は通常複合体の少なくとも約25体積パーセントを構成し、最も一般的には少なくとも約35体積パーセントを構成する。マトリックス樹脂及び粘着付与剤は好ましくは複合体の約75体積パーセント以下であり、より好ましくは約45体積パーセント以下、最も好ましくは約40体積パーセント以下である。

マトリックス樹脂は好ましくは、プレフォームに浸透し、プレフォームが樹脂により含浸され、そして硬化された複合体内の気孔が最少となるような圧力で適用される。マトリックス樹脂は好ましくは、真空(0 kPa)～600psig (3300kPa)の圧力において適用される。しばしば成型型内に圧力低下が生じ、入口の圧力は約400psig (2700kPa)ほどと高いのに対し、出口における圧力は50psig (450kPa)以下である。硬化した複合体が含む気孔は好ましくは約5体積パーセント以下、より好ましくは約2体積パーセント以下、最も好ましくは約1体積パーセント以下である。

次いでマトリックス樹脂及び粘着付与剤はこれらを完全に硬化させるに適した

温度及び条件にされる。最適の時間及び温度は用いるマトリックス樹脂及び粘着付与剤によってきまり、当業者には明らかであろう。マトリックス樹脂及び粘着付与剤が一般的なエポキシ樹脂である場合、最終硬化工程は好ましくは少なくとも90～180℃の温度において少なくとも30～120分である。しかしながら、ある種のエポキシ樹脂においては、最良の硬化温度は250℃以上である。マトリックス樹脂及び粘着付与剤がビスマレイミド樹脂である場合、最終硬化工程は好ましくは少なくとも150～210℃において少なくとも60～240分であり、次いで175～230℃において60～240分の後硬化工程が必要である。最終硬化工程は好ましくは所望の形状の複合体を与えることのできる型内で行われる。

得られる硬化した複合体をマトリックス複合体の通常の方法で冷却し、仕上げ、そして使用する。

粘着付与剤の分散は、マトリックス樹脂が射出される場合においてもそれほど阻害されない。それは、粘着付与剤は工程(1)の部分硬化工程の間に基材に結合しているからである。好ましくは、粘着付与剤は工程(1)において均一に分散している。従って、成形工程の間均一に分散されている。

この方法の有効性は、非破壊法を用いて定量的に検出することのできる化学的標識により粘着付与剤を標識付けすることにより容易に立証される。例えば、少量の臭素化エポキシ樹脂を粘着付与剤の一部にすることができる。このエポキシ樹脂中の臭素はX線蛍光により得られる複合体を破壊することなく定量的に測定することのできる標識部分である。基材の表面における粘着付与剤の平均濃度の差は好ましくは約10パーセント以下、より好ましくは約5パーセント以下、最も好ましくは約1パーセント以下である。この方法は、Heckらの米国特許第4,992,228号(1991年2月12日)及びFloncらの米国特許第5,080,851号(1992年1月14日)に記載されている方法のような他の方法によって製造された複合体内の粘着付与剤の分散を測定するにも有効である。

本発明の方法は他の利点も有する。粘着付与されたプレプレグは、このプレプレグを所望の形状及び厚さに圧縮する型内で加圧下において基材及び粘着付与剤を加熱することにより製造される。従来の方法において、粘着付与剤は所望の厚

さにプレプレグを保持するに十分な強さに基材に接着しないことが多い。むしろ、粘着付与されたプレプレグは型の圧力が開放された際にもとに戻り、厚さを増し、又は盛り上がる。この盛り上がりは時には50パーセント以上となる。その後、粘着付与されたプレプレグを樹脂トランスファー成形用の

型に入れた場合に、これは成形するには厚すぎることになる。型を閉じると、プレプレグは振じれもしくはしわがより、ひびのはいった複合体が形成される。

一方、本発明において用いられる粘着付与剤は基材により強く結合する。それは、基材と接触した際に一部硬化するからである。基材はそれほど盛り上がらない。好ましくは、粘着付与されたプレプレグが型内で盛り上がるのは、その厚さの0~25パーセント、より好ましくは0~10パーセント、最も好ましくは0~5パーセントである。この盛り上がり度は、型の内部厚に対する粘着付与されたプレプレグの厚さを比較することにより求められる。

実施例

以下の実施例は単なる説明であって、明細書及び請求の範囲を制限するものではない。特に示さない限り、部及びパーセントは重量基準である。

この実施例において以下の物質を用いる。

エポキシ樹脂Aは、176~183のエポキシ当量 (EEW) を有し、25℃において4400の粘度を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテルであり、The Dow Chemical CompanyよりTACTIX 123エポキシ樹脂として市販入手可能である。

エポキシ樹脂Eは、305~355のEEWを有するビスフェノールAの臭素化されたジグリシジルエーテルであり、The Dow Chemical CompanyよりDER 542として市販入手可能である。

エポキシ樹脂Mは、エポキシ及びアミン官能基を含み、別の硬化剤を用いずに硬化するフルオレン含有エポキシ樹脂である。これは155℃において110cpsの粘度を有し、3M CompanyよりPR-500樹脂として市販入手可能である。

ビス-Aは、114.1の当量を有し、The Dow Chemical Companyよ

り市販入手可能なエポキシグレードビスフェノールAである。

TBBAは、271.9の当量を有し、Schenectady Chemical Companyより入手可能なテトラブロモビスフェノールA (2,2-ビス (3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン) である。

BMI Resin Jは、130℃において50cpsの粘度を有し、BASF NARMCOより5250-4RTMとして市販入手可能なビスマレイミド樹脂ブレンドである。

触媒Aは、エチルトリフェニルホスホニウム酢酸：酢酸錯体の70重量パーセント溶液である。

触媒Bは、165～167℃の融点を有し、Aldrich Chemicalより市販入手可能なスルファニル酸のアミド (スルファニルアミド) である。

触媒Cは、Aldrich Chemicalより入手可能な2-エチル-4-メチルイミダゾールである。

硬化剤Aは、28.5のアミン当量を有するシクロヘキシルジアミンであり、これはMilliken Chemical CompanyよりMILLAMINE 5260として市販入手可能である。

例1

アドバンスト臭素含有エポキシ樹脂を製造する。エポキシ樹脂 (500g)、ビスA (132g)、及びTBBA (67g) を窒素大気下において攪拌しないで周囲温度から60℃に加熱する。60℃において、反応混合物の粘度は、攪拌しながら60℃から80℃に加熱できるほど十分低い。触媒A (0.62g、1100ppm) を攪拌している反応混合物に滴加する。45分後、反応混合物を80℃から150℃に高める。150℃付近で発熱が起こり、加熱を弱めて反応温度が200℃を越えないようにする。約190℃においてさらに45分間攪拌を続ける。熱い反応生成物を、冷たい粘稠でない表面上にほぼ1/4インチ (6.4mm) の厚さの層とし

て注ぐ。

アドバンスト樹脂が冷却し固化した後、これをフレーク状に破壊する。このフレーク状のアドバンスト樹脂を、0.013インチ (0.33mm) のヘンリーボーンスリットスクリーンを取り付けたBantamミル (Mikro-Pul Corporation) を用いて微粉末に粉砕する。粉砕チャンバーはこの粉砕工程の間に樹脂状化合物の融解を防止するため液体窒素で周囲温度に冷却する。

このアドバンス樹脂は2.84重量パーセントの臭素を含み、滴定により測定し、約746のエポキシ当量を有している。その融点（吸熱最小）は示差走査熱量計（DSC）により58.4℃である。

このアドバンス樹脂を粘着付与剤として用い、積層プレフォームを製造する。8枚のAW370-8H AS4-Wカーボンファイバー強化布帛（Hercules Aerospace）のプライをロールから各辺8インチ（203.2mm）の正方形に切り取る。約9.3gのアドバンスエポキシ樹脂、0.6gの触媒B及び0.1gの触媒Cを含む混合物を約2重量パーセントの濃度で均一なコートとして各プライに散布する。この混合物を融解させるために、このプライを200° F（93℃）の熱風オープンに1分間入れる。次いでこのプライをオープンから取り出し、周囲温度まで冷却する。

このプライを、処理された面を上にして積み重ね、真空装置内で737mmHgの真空下において250° F（121℃）に約30分間加熱し、次いで室温に冷却する。得られるプレフォームは厚さ約0.15インチであり、まったく硬い。個々のプライはバインダー混合物の部分反応のため互いに強力に結合している。剥離強度測定実験は、一部硬化したプレフォームは未硬化のプレフォームより剥離強度がほぼ3倍である。

積層されたプレフォームを用いて複合体を製造する。この積層さ

れたプレフォームを、閉じた際に幅15インチ×長さ20インチ×高さ1/8インチ（381mm×508mm×3.2mm）の金属キャビティ型に入れる。型を開き、樹脂を型内に入れ、型から流動させる。閉じた型を140° F（60℃）に加熱する。120° F（49℃）のエポキシ樹脂A（1100g）及び硬化剤A（192.5g、17.5phr）の混合物を10psi（160kPa）窒素雰囲気において型のキャビティに入れる。型の出口バルブから樹脂を70mL集める。出口バルブを閉じ、次いで樹脂の圧力を60psi（520kPa）に高める。型の温度を350° F（177℃）に2℃/分で高め、350° Fに30分間維持し、射出した樹脂混合物を硬化させる。型を140° F（60℃）に3℃/分で冷却し、硬化した複合体を取り出す。

例2—アドバンスBMI粘着付与化合物を用いる複合体の合成

アドバンスBMI粘着付与剤を製造する。BMI樹脂J（1000g、ロット27

821) を2リットルの樹脂かまに入れる。この樹脂かまを110℃ (230° F) の熱風循環オープン内に約1時間入れ、樹脂の粘度を低下させる。このかまを以下の表1に示す温度及び時間、攪拌しながら赤外線ランプを用いて加熱する。

表 1

時間 (分)	温度 (℃)	150 °Cにおける 樹脂の粘度 (cps)
0	78	—
10	99	—
20	125	—
30	140	—
40	140	< 10
50	140	30
60	140	50
70	140	78
100	140	242
120	141	546
140	139	1021
147	141	1621
151	140	2173

最終の冷却した粘着付与剤の好ましい粘度は、150℃においてテストを行いほぼ2000cpsである。

8枚のAW370-8HAS4-Wカーボンファイバー強化布帛 (Hercules Aerospace) のプライをロールから各辺8インチ (203.2mm) の正方形に切り取る。BMI粘着付与剤の均一なコートを5重量パーセントの濃度で8枚のプライの各々の表面に手で散布する。このBMI化合物混合物を融解させ、各プライを互いに結合させるために、このプライを200° F (93℃) の熱風オープンに1分間入れる。次いでこのプライをオープンから取り出し、周囲温度まで冷却する。

このプライを、処理された面を上にして積み重ね、真空装置内で737mmHgの真空下において280° F (140℃) に約30分間加熱する。オープンを止め、真空装置を圧力を低下させながら周囲温度に冷却する。積層されたプレフォームは厚さ約0.15インチであり、まったく硬い。個々のプライはバインダー混合物の部分反応のため互いに強力に結合している。

この積層されたプレフォームを、入口バルブ及び出口バルブを有する、閉じた際に幅15インチ×長さ20インチ×高さ1/8インチ (381mm×508mm×3.2mm) の金属

キャビティ型に入れる。閉じた型を280° F (138℃) に加熱する。280° F (138℃) 及び10psig (160kPa)において型にB M I 樹脂Jを射出する。出口バルブを開き、液体樹脂を型のキャビティーに入れる。70mLの樹脂を出口から集めた後、出口バルブを閉じ、次いで樹脂の圧力を350psig (2500kPa) に高める。型の温度を375° F (191℃) に2℃/分で高め、375° Fに240分間維持し、射出した樹脂混合物を硬化させる。型を140° F (60℃) に3℃/分で冷却し、硬化した複合体を取り出す。

例3 フルオレン含有エポキシ樹脂粘着付与剤を用いる複合体の加工

8枚のAW370-8H AS4-Wカーボンファイバー強化布帛 (Hercules Aerospace) のプライをロールから各辺8インチ (203.2mm) の正方形に切り取る。融点が60℃以上になるまでエポキシ樹脂Mをアドバンスさせることによって粘着付与剤を製造する。この粘着付与剤を約5重量パーセントの濃度で各プライに均一に分散させる。この粘着付与剤を融解させ、各プライを互いに結合させるために、このプライを200° F (93℃) の熱風オープンに1分間入れる。次いでこのプライをオープンから取り出し、周囲温度まで冷却する。

このプライを、処理された面を上にして積み重ね、真空装置内で737mmHgの真空下において280° F~300° F (121℃~150℃) に約30分間加熱し、次いで室温に冷却する。得られた積層されたプレフォームは厚さ約0.15インチであり、まったく硬い。個々のプライはバインダー混合物の部分反応のため互いに強力に結合している。剥離強度実験は、一部硬化したプレフォームが未硬化プレフォームよりも剥離強度が3倍高いことを示している。

この積層されたプレフォームを用いて複合体を製造する。この積層されたプレフォームを、閉じた際に幅15インチ×長さ20インチ×高さ1/8インチ (381mm×508mm×3.2mm) の金属キャビティ型に入れる。型を開き、樹脂を型に入れ、型から流出させる。型を閉じ、280° F~300° F (121℃~150℃) に加熱する。310° F~300° F (140℃~150℃) 、10psig窒素圧において型キャビティーにエポキシ樹脂Mを入れる。出口バルブから樹脂を70mL集める。出口バルブを閉じ、次いで樹脂の圧力を350psig (2500kPa) に高める。型の温度を375° F (191℃) に2℃/分

で高め、375° Fに120分間維持し、射出した樹脂混合物を硬化させる。型を140° F (60°C) に3°C/分で冷却し、硬化した複合体を取り出す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 94/04166A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 B29B15/10 C08J5/06 C08J5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08J B29B B29C B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 664 768 (SCALA L.C. ET AL) 12 May 1987 see claims 1,7,10-12 see column 2, line 5 - line 8 see column 2, line 24 - line 28 see column 2, line 38 - line 42 see column 2, line 49 - line 52 ---	1,2,9,10
X	US,A,3 450 594 (HENNESSY L.E.) 17 June 1969 see claim 5 see column 2, line 61 - line 66 see column 3, line 4 - line 65 --- -/--	1,2,4,5, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 1994

Date of making of the international search report

22.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Patent Application No.
 PCT/US 94/04166

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 139 605 (THE GOOD YEAR & RUBBER COMPANY) 2 May 1985 see claim 1 see example see page 1, line 4 - line 9 ---	1,2,4,5, 8,10
A	EP,A,0 475 883 (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 18 March 1992 cited in the application see claims 1,2,5 see page 3, line 13 - line 29 ---	1
A	US,A,3 755 061 (SCHURB J.N.) 28 August 1973 see claims 1-4 ---	1
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93088340[11] & JP,A,5 031 839 (TONEN CORP.) 9 February 1993 see abstract -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No.

PCT/US 94/04166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4664768	12-05-87	NONE	
US-A-3450594	17-06-69	NONE	
EP-A-0139605	02-05-85	US-A- 4486474 CA-A- 1214002 JP-A- 60075677	04-12-84 18-11-86 30-04-85
EP-A-0475883	18-03-92	US-A- 5080851 CA-A- 2050144 JP-A- 4261810 US-A- 5217766	14-01-92 07-03-92 17-09-92 08-06-93
US-A-3755061	28-08-73	US-A- 3931445	06-01-76

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 ワイ, マーティン
アメリカ合衆国, コネチカット 06410,
チェシャー, ブルックサイド プレース
30

(72)発明者 デービス, ウィリアム
アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイ
ク ジャクソン, ダーリア 108

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.